

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-194791

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 5/38  
5/44  
7/42

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-130384

(22)出願日 平成3年(1991)5月2日

(71)出願人 000211097

中外写真薬品株式会社  
東京都中央区日本橋本町4丁目6番2号

(72)発明者 濑崎 志郎

千葉県松戸市根本192番地 中外写真薬品  
株式会社内

(72)発明者 飯嶋 康順

千葉県松戸市根本192番地 中外写真薬品  
株式会社内

(74)代理人 弁理士 高橋 三雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用処理液

(57)【要約】

【目的】 ハロゲン化銀写真感光材料の処理中、定着液で酢酸を使用しないこと及びそれでも硬膜性を有せしめられること、更には定着液の硬膜性を害さない停止液を得ること。

【構成】 定着の酢酸に代えてニコチン酸を添加する。  
又、停止液の酢酸に代えてニコチン酸を添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】定着液組成として、少なくともチオ硫酸塩、亜硫酸塩、可溶性アルミニウム、ニコチン酸を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用処理液。

【請求項2】停止液組成として、少なくともニコチン酸を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用処理液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料用の処理液に関し、詳しくは処理液中に使用する酸性剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料を像露光し、現像処理、定着処理、水洗処理、乾燥によって写真画像が得られる。更に現像処理と定着処理の間で、現像ムラの防止及び定着液の安定性を向上させるために、停止処理が加わることがある。ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に使用される現像液はアルカリ性であり、現像に続く定着液は酸性であり、この間を移動する感光材料は急激な変化を受け、現像ムラを生じ出来上がった画像の質を低下させる原因となる。

【0003】ここで使用される現像液は、現像主剤、保恒剤、アルカリ剤、抑制剤、種々添加剤、溶剤等から成っている。定着液は定着主剤、保恒剤、酸性剤、硬膜剤、安定剤等から成っている。又現像と定着の間で使用される停止液は酸性剤から成っている。定着液は定着主剤であるチオ硫酸塩、このチオ硫酸塩の分解を防止するための保恒剤として、亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩、定着液を酸性に保つための酸性剤として酢酸が使用されている。又写真感光材料の物理強度を増すための硬膜剤として水溶性アルミニウム、水溶性アルミニウムの不溶化を防止するための有機酸が使用されている。又停止液に使用される酸性剤は酢酸が最も一般的である。

【0004】定着液に使用するチオ硫酸塩は、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムが一般的であり、更に亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウムが一般的である。酸性剤は酢酸が一般的である。水溶性アルミニウムは、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムナトリウムが一般的である。更に水溶性アルミニウムの不溶化防止に使用される有機酸は、クエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸及びそのアルカリ塩等が一般的である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする問題点】近年、ハロゲン化銀写真感光材料の処理は、自動現像機が使用される様になると共に、迅速処理が進み、処理される温度が高くなり、これに伴い発生する臭気が強くなり、使用環境が悪くなっている。特に、臭気の原因となるのは定着液の酸性剤として使用されている酢酸である。この臭気を除くために酢酸以外の酸性剤を使用する方法があり、酢酸に代わる他の有機酸が考えられる。臭気の無い有機酸は、ジカルボン酸以上の有機酸であるが、これら有機酸は硬膜剤として使用されている水溶性アルミニウムと反応して硬膜性を無くしてしまう欠点を有している。

【0006】硬膜性の面から定着液を見ると、適した酸性度を有し、更に持ち込まれる現像液により定着液の酸性度が低下し、これにより硬膜性が劣化するのを防ぐために、酸性度の低下を抑える緩衝性を持たせなくてはならない。特に、緩衝性のためには、多量の有機酸が必要であるが、多量の有機酸は軟膜性の原因となり使用出来ない。同様に停止液に使用されている酢酸も臭気の原因となり、臭気の無い他の有機酸を使用することが考えられるが、停止液に持ち込まれる現像液により低下する酸性度を抑えるため緩衝性を持たせねばならず、多量の有機酸を使用することとなるが、処理により感光材料により持ち込まれ、定着液中の有機酸濃度が上がり硬膜性の劣化の原因となり好ましくない。

【0007】ハロゲン化銀写真感光材料の処理に使用する定着液に於て、臭気の原因となる酢酸を使用せず、定着液に適した酸性度、持ち込まれる現像液により低下する酸性度を抑える緩衝性、更に十分な硬膜性を有する定着液、又停止液に於て臭気の原因となる酢酸を使用せず、停止液に適した酸性度、持ち込まれる現像液により低下する酸性度を抑える緩衝性、更に定着液の硬膜性を劣化させない様な停止液の供給が望まれる。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明の目的は、酢酸を使用しない定着液を得ることであり、更に十分な硬膜性を有する定着液を得ることであり、別の目的は、酢酸を使用しない停止液を得ることであり、更に定着液の硬膜性を害さない停止液を得ることにある。本発明者は、定着液中で使用する酢酸に代わり、ニコチン酸を使用することで十分な酸性であり、緩衝性をも有し、更に十分な硬膜性を有する定着組成を見出した。又停止液中で使用する酢酸に代わり、ニコチン酸を使用することで十分な酸性を有し、緩衝性をも有し、更に定着液の硬膜性を害さない停止液組成を見出したもので、定着液組成として、少なくともチオ硫酸塩、亜硫酸塩、可溶性アルミニウム、ニコチン酸を含有することを特徴とし、又定着液組成として、少なくともニコチン酸を含有することを特徴とする。

【0009】本発明の処理液が適応できるのは、一般撮影用感光材料（黑白撮影用ネガフィルム及びポジフィル

ム)、黑白用印画紙感光材料、製版用感光材料(リスフィルム、写植用フィルム、写植用印画紙)、複写用感光材料(マイクロフィルム、グラフフィルム)、X線用感光材料等を挙げることが出来る。

【0010】

\* 【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これにより本発明が限定されるものではない。

【実施例1】市販Xレイフィルムを次の組成の現像液及び定着液を使用し、処理工程に従って処理した。

\* 【0011】

## 現像液(1)

亜硫酸ナトリウム(無水塩)	50.0 g
1-フェニル-3-ピラゾリジン	1.0 g
ハイドロキシン	20.0 g
ベンゾトリアゾール	0.1 g
臭化カリウム	0.5 g
炭酸カリウム	50.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(二水塩)	2.0 g
水を加えて	1.0 l

【0012】

## 定着液(1)

チオ硫酸アンモニウム	130.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	10.0 g
ホウ酸	10.0 g
酢酸(90%)	21.0 g
クエン酸(一水塩)	3.0 g
水酸化ナトリウム	7.6 g
硫酸アルミニウム(結晶)	18.0 g
水を加えて	1.0 l

【0013】

## 定着液(2)

チオ硫酸アンモニウム	130.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	10.0 g
ホウ酸	10.0 g
クエン酸(一水塩)	47.0 g
水酸化ナトリウム	19.0 g
硫酸アルミニウム(結晶)	18.0 g
水を加えて	1.0 l

【0014】

## 定着液(3)

チオ硫酸アンモニウム	130.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	10.0 g
ニコチン酸	28.0 g
クエン酸(一水塩)	3.0 g
水酸化ナトリウム	3.0 g
硫酸アルミニウム(結晶)	18.0 g
水を加えて	1.0 l

## 処理工程

処理工程	処理時間	処理温度
現像	4分	20℃
定着	4分	20℃
水洗	5分	20℃
乾燥	—	40℃

定着液	状態
定着液(1)	良好
定着液(2)	不良
定着液(3)	良好

10 【0016】前記処理剤を使用して処理を行うと、感光材料により持ち込まれた現像液により定着液の酸性度が低下する。その低下(pHの上昇)は次表の様である。

【0015】前記の処理工程で処理した乾燥状態は次表の様である。

定着液に対する現像液の混入率	定着液(1)	定着液(2)	定着液(3)
0 %	4. 69	4. 69	4. 71
5 %	4. 01	5. 03	5. 00
10 %	5. 37	5. 35	5. 34
15 %	5. 69	5. 66	5. 68
20 %	5. 96	5. 90	5. 91

定着液に対する現像液の混入率に対する各定着液のpH変化(値はpH値)。

【0017】以上の結果により、定着液に使用する酢酸に替えて、ニコチン酸を使用することで定着液(3)は酢酸の臭気を除くことが出来、定着液での硬膜性も酢酸使用時と同じであり、又定着液の酸性度及び緩衝性も酢酸を使用した場合と同じである。これに対して、酢酸に※

※替えてクエン酸を使用した定着液(2)は、酢酸の臭気は無いが、酢酸を使用した定着液に比べ硬膜性が悪いことが分かる。

【0018】【実施例2】市販写植用印画紙を次の組成の現像液及び定着液を使用して、処理工程に従って処理した。

## 現像液(2)

亜硫酸ナトリウム(無水塩)	40. 0 g
1-フェニル-3-ピラゾリジン	0. 5 g
ハイドロキノン	10. 0 g
ベンゾトリアゾール	0. 1 g
臭化カリウム	1. 0 g
炭酸カリウム	15. 0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(二水塩)	1. 0 g
水酸化カリウム	3. 0 g
水を加えて	1. 0 l

【0019】

## 定着液(4)

チオ硫酸アンモニウム	120. 0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	15. 0 g
酢酸(90%)	20. 0 g

7

酒石酸アンモニウム  
硫酸アルミニウム(35%)  
水酸化ナトリウム  
水を加えて

8

5.0 g  
36.0 g  
5.8 g  
1.0 l

## 【0020】

## 定着液(5)

チオ硫酸アンモニウム	120.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	15.0 g
ニコチン酸	38.0 g
酒石酸アンモニウム	5.0 g
硫酸アルミニウム(35%)	36.0 g
水酸化ナトリウム	4.1 g
水を加えて	1.0 l

## 【0021】

## 定着液(6)

チオ硫酸アンモニウム	120.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水塩)	15.0 g
酒石酸アンモニウム	100.0 g
硫酸アルミニウム(35%)	36.0 g
水酸化ナトリウム	37.0 g
水を加えて	1.0 l

## 処理工程

処理工程	処理時間	処理温度
現像	30秒	30℃
定着	30秒	30℃
水洗	30秒	30℃
乾燥	—	40℃

\*

30

定着液	状態
定着液(4)	乾燥は早い
定着液(5)	乾燥は早い
定着液(6)	乾燥は遅い

【0023】前記処理剤を使用して処理を行うと、感光材料により持ち込まれた現像液により定着液の酸性度が低下する。その低下(pHの上昇)は次表の様である。

【0022】前記の処理工程で処理した乾燥状態は次表の様である。

\*

定着液に対する現像液の混入率	定着液(4)	定着液(5)	定着液(6)
0 %	4.78	4.80	4.79
5 %	4.96	4.97	4.97
10 %	5.11	5.13	5.13
15 %	5.30	5.30	5.31
20 %	5.46	5.48	5.47

定着液に対する現像液の混入率による各定着液のpH変化(値はpH値)。

【0024】以上の結果により、定着液に使用する酢酸に替えて、ニコチン酸を使用することで定着液(5)は酢酸の臭気を除くことが出来、定着液での硬膜性も酢酸使用時と同じであり、又定着液の酸性度及び緩衝性も酢酸を使用した場合と同じである。これに対し酒石酸アンモニウムを使用した定着液(6)は酢酸の臭気は無い \*

10

\*が、酢酸を使用した定着液に比べ、硬膜性が悪いことが分かる。

【0025】〔実施例3〕市販Xレイフィルムを使用し、次の組成の現像液及び停止液及び定着液を使用して処理工程に従って処理した。

## 現像液(3)

亜硫酸ナトリウム(無水塩)	50.0 g
1-フェニル-3-ピラゾリジン	1.0 g
ハイドロキノン	20.0 g
ベンゾトリアゾール	0.5 g
臭化ナトリウム	5.0 g
炭酸カリウム(無水塩)	50.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(二水塩)	2.0 g
水を加えて	1.0 l

## 【0026】

## 停止液(1)

酢酸(99%)	15.0 g
水を加えて	1.0 l

## 停止液(2)

クエン酸(一水塩)	18.0 g
水を加えて	1.0 l

## 停止液(3)

ニコチン酸	25.0 g
水を加えて	1.0 l

## 【0027】

## 定着液(7)

チオ硫酸アンモニウム	150.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水塩)	10.0 g
ホウ酸	5.0 g
酢酸(90%)	16.0 g
クエン酸(一水塩)	3.0 g
水酸化ナトリウム	6.8 g
硫酸アンモニウム(結晶)	17.0 g
水を加えて	1.0 l

## 【0028】

※ ※

## 処理工程

処理工程	処理時間	処理温度
現像	1分	30℃
停止	1分	30℃
定着	1分	30℃
水洗	5分	30℃
乾燥	—	40℃

の様である。

処理状態	停止液(1)	停止液(2)	停止液(3)
フィルム(四切) 処理開始時	良好	良好	良好
フィルム(四切) 100枚/1処理後	良好	不良	良好

【0030】前記処理剤を使用して処理を行うと、処理開始時では感光材料により停止液が定着液に持ち込まれていないため、定着液は十分な硬膜性を持っており、乾燥状態は良好である。処理する量が増すと停止液が多量に定着液に持ち込まれ、停止液の影響が定着液に現われ、停止液(2)の組成のクエン酸により定着液中のクエン酸が増加して、硬膜性が低下、乾燥状態は不良となる。これに対し、停止液(1)の組成の酢酸、停止液 \*

\* (3) の組成のニコチン酸では定着液の硬膜性が低下しないため、乾燥状態は良好である。更に、停止液(1)は酢酸を使用しているため臭気が強く、それに比べ停止液(2)、停止液(3)は臭気が無い。

【0031】停止液は現像液のアルカリ性を中和するための酸性度が必要であり、処理により感光材料により持ち込まれた現像液により、停止液の酸性度は低下する。その低下(pHの上昇)は次表の様である。

停止液に対する現像液の混入率	停止液(1)	停止液(2)	停止液(3)
0 %	2. 73	2. 09	2. 49
5 %	3. 96	3. 04	3. 80
10 %	4. 40	3. 78	4. 30
15 %	4. 76	4. 48	4. 71
20 %	5. 13	5. 12	5. 12

停止液に対する現像液の混入率による各停止液のpH変化(値はpH値)。

【0032】停止液を使用する酢酸に代えて、ニコチン酸を使用する停止液(3)は、酢酸を使用する停止液

(1)と同様に現像液を中和する。又、クエン酸を使用する停止液(2)は現像液を中和することは出来るが、上記の様に定着液の硬膜性を低下させる。

【0033】以上の結果により、停止液に使用する酢酸 40 に代えて、ニコチン酸を使用することで、酢酸の臭気を除くことが出来、定着液での硬膜性も低下させることがなく、停止液としての酸性度及び緩衝性も酢酸を使用し※

※た場合と同じである。これに対し、クエン酸を使用すると、酢酸の臭気を除くことが出来るが、定着液での硬膜性を低下させることになる。

【0034】

【発明の効果】上記の如く本発明によれば、ハロゲン化銀写真感光材料用処理液に於て、定着組成の酢酸に代えて、ニコチン酸を使用、又停止液組成の酢酸に代えて、ニコチン酸を使用することで、酢酸を使用した場合と同じ処理液作用を有しつつ酢酸臭気による環境悪化を除くことが出来る等効果は著大である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成3年6月20日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0008】本発明の目的は、酢酸を使用しない定着液を得ることであり、更に充分な硬膜性を有する定着液を得ることであり、別目的は、酢酸を使用しない停止液を得ることであり、更に定着液の硬膜性を害さない停止液を得ることにある。本発明者は、定着液中で使用する酢酸に代わり、ニコチン酸を使用することで十分な酸性があり、緩衝性をも有し、更に十分な硬膜性を有する定着

## 現像液(1)

亜硫酸ナトリウム	50.0 g
1-フェニル-3-ピラゾリジノン	1.0 g
ハイドロキノン	20.0 g
ベンゾトリアゾール	0.1 g
臭化カリウム	5.0 g
炭酸カリウム	50.0 g
エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム(二水塩)	2.0 g
水を加えて	1.0 l

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

## 【補正方法】変更

## 現像液(2)

亜硫酸ナトリウム(無水塩)	40.0 g
1-フェニル-3-ピラゾリジノン	0.5 g
ハイドロキノン	10.0 g
ベンゾトリアゾール	0.1 g
臭化カリウム	1.0 g
炭酸カリウム	15.0 g
エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム(二水塩)	1.0 g
水酸化カリウム	3.0 g
水を加えて	1.0 l

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

## 【補正方法】変更

## 現像液(3)

亜硫酸ナトリウム(無水塩)	50.0 g
1-フェニル-3-ピラゾリジノン	1.0 g
ハイドロキノン	20.0 g
ベンゾトリアゾール	0.5 g
臭化ナトリウム	5.0 g
炭酸カリウム(無水塩)	50.0 g
エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム(二水塩)	2.0 g
水を加えて	1.0 l

組成を見出した。又停止液中で使用する酢酸に代わり、ニコチン酸を使用することで十分な酸性を有し、緩衝性をも有し、更に定着液の硬膜性を害さない停止液組成を見出したもので、定着液組成として、少なくともチオ硫酸塩、亜硫酸塩、可溶性アルミニウム、ニコチン酸を含有することを特徴とし、又停止液組成として、少なくともニコチン酸を含有することを特徴とする。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】

## 【補正内容】

【0018】〔実施例2〕市販写植用印画紙を次の組成の現像液及び定着液を使用して、処理工程に従って処理した。

## 【補正内容】

【0025】〔実施例3〕市販Xレイフィルムを使用し、次の組成の現像液及び停止液及び定着液を使用して処理工程に従って処理した。

**【手続補正5】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

**【補正内容】**

【0032】停止液に使用する酢酸に代えて、ニコチン酸を使用する停止液(3)は、酢酸を使用する停止液(1)と同様に現像液を中和する。又、クエン酸を使用する停止液(2)は現像液を中和することは出来るが、上記の様に定着液の硬膜性を低下させる。

**【手続補正6】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

**【補正内容】**

【0034】

【発明の効果】上記の如く本発明によれば、ハロゲン化銀写真感光材料用処理液に於て、定着液組成の酢酸に代えて、ニコチン酸を使用、又停止液組成の酢酸に代えて、ニコチン酸を使用することで、酢酸を使用した場合と同じ処理液作用を有しつつ酢酸臭気による環境悪化を除くことが出来る等効果は著大である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)